Исследование цеолитсодержащих кремнистых пород Дагестана для получения минеральной добавки в цемент

А. Р. Юсупов, С. А. Мамаев, З. А. Юсупов, А. С. Мамаев

Институт геологии ДФИЦ РАН, Махачкала

dangeogis@mail.ru

Широкое распространение на территории Республики Дагестан имеют кремнисто-карбонатные породы, в которых суммарное содержание цеолитов и опал-кристобалит-тридимитовой фазы (ОКТ) превышает 45 %, а содержание кальцита выше 30 %. Породы, слагающие полезную толщу (по крайней мере, ее большую часть), литологически соответствуют известнякам опоковидным и сильнокремнеземистым, цеолитсодержащим (10–15 % цеолитов) и цеолитовым (40 % и более), слабокварцованным и слабоглинистым. Однако от чистых известняков их отличает низкое значение собственно кальцитовых части — зачастую менее 50 %. Поэтому в данном случае разрез полезной толщи определяется как «сложенный кремнисто-карбонатными цеолитсодержащими породами». Такие породы в соответствии с результатами лабораторно-технологических исследований рассматриваются как сырье для производства строительных материалов. Цеолитсодержащие породы пригодны для использования в качестве добавки в портландцемент, что позволит экономить цементный клинкер в процессе производства и улучшить качество цемента.

Поисковые работы на цеолиты и цеолитсодержащие породы на Левашинской (Левашинский район) и Рубасчайской (Табасаранский и Кайтагский районы) площадях Нагорного Дагестана выполнены Нерудной партией ОАО «Севкавгеология» в 2007–2009 гг. Ресурсы кремнистых цеолитсодержащих пород составляют по категории P_1 — 49.308 млн т, по категории P_2 — 69.470 млн т. Прогнозные ресурсы, их лабораторно-технологические свойства (физико-химические, химические, технологические) свидетельствуют о возможности создания прочной минерально-сырьевой базы и строительства крупных комплексов по добыче и переработке цеолитов и кремнистых пород в Левашинском (Левобережный и Правобережный участки) и Табасаранском (участок «Дюбек») районах Республики Дагестан.

Ключевые слова: кремнистые породы, карбонатные породы, опал-кристобалит-тридимит, цеолиты, зеленые мергели, пласт, цемент, Левашинская площадь.

Study of zeolite-containing silicon rocks of Dagestan for obtaining a mineral additive to cement

A. R. Yusupov, S. A. Mamaev, Z. A. Yusupov, A. S. Mamaev

Institute of Geology, DPRC RAS, Makhachkala

Siliceous-carbonate rocks are widespread on the territory of the Republic of Dagestan, in which the total content of zeolites and opal-cristobalite-tridymite phase (OCT) exceeds 45 %, and the content of calcite is above 30 %. The rocks, composing a productive stratum (at least, most of it), lithologically correspond to opoka-like and highly siliceous limestones, zeolite-containing (10–15 %) and zeolite (40 % or more), weakly quartz and weakly clayey. However, they are distinguished from pure limestones by a low value of actual calcite part — often less than 50 %. Therefore, in this case, the section of the productive strata is defined as «folded by siliceous-carbonate zeolite-containing rocks.» Such rocks, in accordance with the results of laboratory and technological study, are considered as raw materials for the production of building materials. Zeolite-containing rocks are suitable for use as an additive in Portland cement, which will save cement clinker in the production process and improve the quality of cement.

Prospecting works for zeolites and zeolite-containing rocks in the Levashinskaya (Levashinsky district) and Rubaschayskaya (Tabasaran and Kaitagsky districts) areas of Mountainous Dagestan were carried out by the non-metallic party of JSC Sevkaevgeologiya in 2007–2009. The resources of siliceous zeolite-containing rocks are in the P_1 category — 49.308 million tons, in the P_2 category — 69.470 million tons. The predicted resources, their laboratory and technological properties (physicochemical, chemical, technological) indicate the possibility of creating a solid mineral resource base and construction of large complexes for the extraction and processing of zeolites and siliceous rocks in Levashinsky (Levoberezhny and Pravoberezhny areas) and Tabasaran (Dyubek area) regions of the Republic of Dagestan.

Keywords: Siliceous rocks, carbonate rocks, opal-cristobalite-tridymite, zeolites, green marls, reservoir, cement, Levashinskaya area.

Введение

В настоящее время цеолиты и цеолитсодержащие кремнистые породы находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, здравоохранении, охране окружающей среды, производстве нетрадиционных видов высококачественных строительных, изоляционных и иных материалов, а также в качестве

минеральной добавки в цементной промышленности. Компании по добыче цеолитсодержащего сырья, созданные в последние годы, разрабатывают собственные технические условия для каждого вида цеолитовой продукции [1, 9, 10].

Опал-кристобалит-тридимитовая фаза существенно влияет на технологические свойства, качество це-

Для цитирования: Юсупов А. Р., Мамаев С. А., Юсупов З. А., Мамаев А. С. Исследование цеолитсодержащих кремнистых пород Дагестана для получения минеральной добавки в цемент // Вестник геонаук. 2021. 10(322). С. 42–46. DOI: 10.19110/geov.2021.10.5.

For citation: Yusupov A. R., Mamaev S. A., Yusupov Z. A., Mamaev A. S. Study of zeolite-containing silicon rocks of Dagestan for obtaining a mineral additive to cement. Vestnik of Geosciences, 2021, 10(322), pp. 42–46, doi: 10.19110/geov.2021.10.5.

олитового сырья и возможные области его применения [8].

Современные технологии при использовании цеолитсодержащих пород в цементной промышленности в основном заключаются в измельчении этих пород совместно с клинкером в шаровых мельницах [10, 11].

Проблема создания минерально-сырьевой базы цеолитов в европейской части России весьма актуальна. Одной из наиболее перспективных с геологической точки зрения является территория Северного Кавказа и юга Русской платформы [2, 3].

Кремнистые породы опал-кристобалит-тридимитового (ОКТ) состава с содержанием цеолитов (10–50 %) развиты на Левашинском и Рубасчайском участках Республики Дагестан (РД) [4–6]. На других участках региона такие породы проявлены в ограниченном объеме. Впервые эти породы Дагестана нами рассматриваются как сырье для цементной промышленности. Это имеет большое значение для республики и других регионов России при современном растущем объеме строительства разных зданий и сооружений.

Исходя из того, что породы Левашинского и Рубасчайского участков имеют схожий состав, нами рассматривается только один из этих участков — Левашинский, с которого были отобраны пробы для оценки перспектив в цементной промышленности.

Краткий геологический очерк

На Левашинской площади РД (рис. 1) продуктивный горизонт занимает нижнюю-среднюю кремнисто-карбонатную часть разреза толщи зеленых мергелей (палеоген). Верхняя часть толщи характеризуется переслаиванием в разной степени кремнистых и глинистых известняков и мергелей, а в нижележащих толщах и свитах они полностью отсутствуют [7].

На Левобережном участке Левашинской площади, на доступных для открытой разработки глубинах (50 м) толща зеленых мергелей содержит три пласта, сложенных цеолитистыми и кремнистыми породами [8].

Поисковые работы на цеолиты и цеолитсодержащие породы на Левашинской (Левашинский район) и Рубасчайской (Табасаранский и Кайтагский районы) площадях Нагорного Дагестана выполнены Нерудной партией ОАО «Севкавгеология» в 2007–2009 гг. Подсчитаны ресурсы кремнистых цеолитсодержащих пород: по категории P_1 — 49.308 млн т, по категории P_2 — 69.470 млн т (Поисковые работы на цеолиты и цеолитсодержащие кремнистые породы на Левашинской и Рубасчайской площадях Нагорного Дагестана: Отчет / 2009. М. М. Курбанов).

Первый пласт зафиксирован в скважинах, пробуренных при поисковых работах в приповерхностной части площади. Предполагается, что основная часть пласта денудирована и он сохранился лишь на ограниченной территории. Пласт сложен преимущественно кремнисто-карбонатной породой.

Второй пласт залегает на глубине от 3 до 70 м от поверхности (в зависимости от глубины эрозионного среза на локальных участках). Он локализуется преимущественно в кремнисто-карбонатных породах и вскрыт в 11 скважинах. Цеолиты в количестве от 10 до 46 % установлены во всех скважинах. Содержание ОКТ

колеблется в пределах 13–37 %, кальцита — 17–54 % (Поисковые..., 2009).

Во всех скважинах установлено оруденение, удовлетворяющее предельным параметрам (суммарное содержание цеолитов и ОКТ выше 45 %). Практически все прогнозные ресурсы сырья Левобережного участка (30 млн т) сосредоточены в этом пласте (Поисковые..., 2009).

Третий пласт вскрыт 6 скважинами. В двух скважинах вскрыты породы с содержанием цеолитов 15–25 %. Содержание ОКТ — 22–38 %, кальцита — 36–46 %. В остальных скважинах ни по одной из линий пересечения не установлено оруденение.

Объекты и методы исследования

Для проведения лабораторно-технологических испытаний предоставлены четыре пробы кремнистого сырья участка «Леваши» Республики Дагестан (№ 1–4) для определения возможности их применения в качестве активной минеральной добавки в цемент. Содержание ОКТ-фазы и цеолитов составляет соответственно 39, 41, 59 и 31 %.

Аналитические исследования цеолитсодержащих и вскрышных пород (рентгенографический количественный фазовый анализ, химический анализ с определением аморфного SiO_2 , дифференциально-термический анализ) выполнены ФГУП «ЦНИИГеолнеруд».

Для проведения лабораторно-технологических испытаний пробы были предварительно раздроблены на щековой дробилке ДГЩ 100 × 60 до размера частиц менее 5 мм, усреднены и высушены в сушильном шкафу марки СНОЛ 2.5 × 2.5 × 2.5/2 при температуре 100–105 °С в течение 12 часов. Последующее тонкое измельчение (помол) производилось в центробежном истирателе ЦИ-200 до полного прохождения частиц через сито № 008 с точностью до 0.1 %.

Подготовленные пробы кремнистых пород вводились в товарный бездобавочный портландцемент марки 400 в количестве 10, 20 и 30 %. По стандартной методике изготавливались лабораторные цементные образцы и определялись прочностные характеристики [8, 11].

Для исследуемых проб кремнисто-цеолитистых пород была оценена активность по прочности в соответствии с методикой, приведенной в ГОСТ 25094-94 «Добавки активные минеральные для цементов. Методы для испытаний». Активность минеральной добавки определялась статистической оценкой значимости различий прочности при сжатии образцов с добавкой и образцов с песком. Критерий Стьюдента (или t-критерий) рассчитывали по пределу прочности при сжатии.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований определено, что наибольший прирост прочности для проб № 1 и 2 достигается при содержании добавки 10 % (прочность при сжатии увеличилась соответственно на 10.6 и 6.6); для проб № 3 и 4 — при содержании добавки 20 % (прочность при сжатии увеличилась соответственно на 11.8 и 7.2 %). Добавка в цемент материала пробы № 3 увеличивает его марку с 400 до 550.

● 1. Участок «Леваши» / Levashi area ● 2. Участок «Дюбек» / Dyubek area

Рис. 1. Геологическая карта Дагестана

Fig. 1. Geological map of Dagestan

Таким образом, повышение марочности цемента до значения 550 достигнуто при добавлении в него породы с наибольшим значением кремнеземистости (59 % у пробы № 3) в количестве 20 %. Добавка материала проб № 1, 2 и 4 с суммой цеолита и ОКТ 31–41 % позволяет получить цемент с наибольшей маркой — 500. Результат испытаний закономерен, поскольку марка цемента напрямую зависит от содержания вводимой в него добавки активных фаз цеолит-опал-кристобалит-тридимита.

Эмпирически установленное (табличное) значение *t*-критерия равно 2.07. При меньшем значении критерия добавка считается не прошедшей испытания, а выше — выдержавшей испытания на активность по прочности. Рассчитанное нами значение *t*-критерия для всех проб составляет 52.21–73.90. Поскольку значения *t*-критерия для всех проб также больше 15.00 (в соответствии с ГОСТ 310.4-81 — минимальная величина критерия, допускающая не проводить испытания по определению водостойкости), определение этих параметров не проводилось.

Закключение

Прогнозные ресурсы, их лабораторно-технологические свойства (физико-химические, химические, технологические) свидетельствуют о возможности создания прочной минерально-сырьевой базы и строительства крупных комплексов по добыче и переработке цеолитов и кремнистых пород в Левашинском (Левобережный и Правобережный участки) и Табасаранском (участок «Дюбек») районах Республики Дагестан.

Таким образом, кремнистые породы участка «Леваши» пригодны для использования в качестве добавки в портландцемент, что позволит экономить цементный клинкер в процессе производства и улучшить качество самого цемента.

Вывод о пригодности использования цеолит-кремнистого сырья участка «Леваши» в цементной промышленности сделан на основании испытаний проб, которые отражают его состав по блоку подсчета запасов. Данный вывод с уверенностью можно распространить на кремнистые породы в пределах Левашинской и Дюбекской площадей, поскольку по качеству (содержанию ОКТ-фазы и цеолитов) они соответствуют испытываемым породам и даже их превосходят.

Литература

1. Конюхова Т. П., Дистанов У. Г. Технологическая классификация смешанных кремнистых цеолитсодержащих пород // Разведка и охрана недр. 2000. № 9. С. 45–46.
2. Хардилов А. Э. Цеолиты Северного Кавказа. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 2005. 224 с.
3. Хардилов А. Э., Бойко Н. И., Агарков Ю. В. Цеолиты Восточного Предкавказья и перспективы их практического использования // Изв. высш. учебн. завед. Геология и разведка. № 6. 1992. С. 86–91.
4. Юсупов А. Р., Мацапулин В. У., Гладких Н. А., Исаков С. И. Урминская синклиналь: вопросы происхождения и полезные ископаемые // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. Выпуск 52. 2008. С. 40–43.
5. Юсупов А. Р., Черкашин В. И., Алхулаев К. Г. Геолого-генетическая и прогнозно-поисковая модель месторождения цеолитов и цеолитсодержащих пород Нагорного Дагестана // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2015. Вып. 64. С. 132–137.
6. Юсупов А. Р., Черкашин В. И., Мацапулин В. У. Экспозиция кремней музея Института геологии ДНЦ РАН // Альманах-7. Музеи Российской академии наук. М.: Научный мир, 2007. С. 23–28.
7. Гусейханов С. М., Юсупов А. Р., Абдуллаев М. Ш., Черкашин В. И. Геологическое строение юго-восточной части Горного Дагестана // Труды Института геологии Дагестанского научного центра РАН. 2016. № 66. С. 34–40.
8. Талпа Б. В., Агарков Ю. В., Бардин Ю. Ю. Кремнистые породы — новая сырьевая база стройиндустрии Северного Кавказа // Разведка и охрана недр. 1992. № 11. С. 12–14.
9. Sandberg J. The effect of 4 alkanolamines on pore water composition and strength development of mortar // Proc. of the 12 th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, p. 486–496.
10. Perez J., Nonat A., Garaffault-Gauffinet S., et al. Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars // Proc. of the 12th Intern. Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, 2007, p. 454–464.
11. Unland G., Meltke K., Popov O., et al. Assessment of the grindability of cement clinker. Part 2 // Cement International, 2003. № 2, p. 55–63.

References

1. Konyukhova T. P., Distanov U. G. *Tekhnologicheskaya klassifikatsiya smeshannykh kremnistykh tseolitsoderzhashchikh porod* (Technological classification of mixed siliceous zeolite-containing rocks). Exploration and conservation of mineral resources, 2000, No. 9, pp. 45–46.
2. Hardikov A. E. *Tseolity Severnogo Kavkaza* (Zeolites of the North Caucasus). Rostov on Don: Publishing house of Rostov University, 2005, 224 p.
3. Hardikov A. E., Boyko N. I., Agarkov Yu. V. *Tseolity Vostochnogo Predkavkazya i perspektivy ikh prakticheskogo ispolzovaniya* (Zeolites of the Eastern Ciscaucasia and the prospects for their practical use). Proceedings of higher educational inst. Geology and exploration. No. 6, 1992, pp. 86–91.
4. Yusupov A. R., Matsapulin V. U., Gladkikh N. A., Isakov S. I. *Urminskaya sinklinal': voprosy proiskhozhdeniya i poleznyye iskopayemye* (Urma syncline: questions of origin and minerals). Proceedings of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Issue 52, 2008, pp. 40–43.
5. Yusupov A. R., Cherkashin V. I., Alkhulaev K. G. *Geologo-geneticheskaya i prognozno-poiskovaya model mestorozhdeniya tseolitov i tseolitsoderzhashchikh porod Nagornogo Dagestana* (Geological-genetic and predictive-prospecting model of the deposit of zeolites and zeolite-containing rocks of Mountainous Dagestan). Proceedings of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Issue 64, Makhachkala, 2015, pp. 132–137.
6. Yusupov A. R., Cherkashin V. I., Matsapulin V. U. *Ekspozitsiya kremney muzeya Instituta geologii DNTS RAN* (Exposition of flints of the Museum of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences). Almanac-7. Museums of the Russian Academy of Sciences. Moscow: Scientific world, 2007, pp. 23–28.

7. Guseikhanov S. M., Yusupov A. R., Abdullaev M. Sh., Cherkashin V. I. *Geologicheskoye stroyeniye yugo-vostochnoy chasti Gornogo Dagestana* (Geological structure of the southeastern part of Mountainous Dagestan). Proceedings of the Institute of Geology of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, 2016, No. 66, pp. 34–40.

8. Talpa B. V., Agarkov Yu. V., Bardin Yu. Yu. *Kremnistyye porody — novaya syryevaya baza stroyindustrii Severnogo Kavkaza* (Siliceous rocks — a new raw material base for the construction industry of the North Caucasus). Exploration and protection of mineral resources. No. 11, 1992, pp. 12–14.

9. Sandberg J. The effect of 4 alkanolamines on pore water composition and strength development of mortar. Proc. of the 12th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007, p. 486–496.

10. Perez J., Nonat A., Garaffault-Gauffinet S., et al. Influence of triisopropanolamine on the physico-chemical and mechanical properties of pure cement pastes and mortars. Proc. of the 12th Intern. Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007, pp. 454–464.

11. Unland G., Meltke K., Popov O., et al. Assessment of the grindability of cement clinker. Part 2. Cement International, 2003, No. 2, pp. 55–63.

Received / Поступила в редакцию 26.08.2021